

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-198841

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl. C07C317/22
 B01J 27/125
 B01J 27/128
 B01J 27/138
 C07C315/00
 // C07B 61/00

(21)Application number : 07-010210

(71)Applicant : SANKO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1995

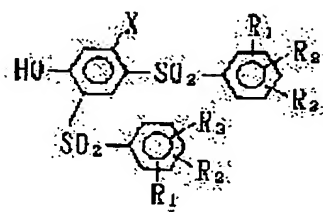
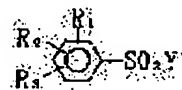
(72)Inventor : SAITO TORANOSUKE
 ODA SHIGERU
 KAWABATA EIJI

(54) PRODUCTION OF SULFONYL COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as a developer for a heat-sensitive recording material, a raw material for various chemical industries, an intermediate for agrochemicals/medicines and an additive for modifying polymers, by reacting a phenol compound with a sulfonyl halide compound in the presence of a Lewis acid-based catalyst.

CONSTITUTION: This compound of formula III [e.g. 2,4-bis(phenylsulfonyl)phenol] is obtained by reacting 1mol of a phenol compound of formula I (X is H or a lower alkyl) with preferably 1.5-4.0mols of a sulfonyl halide compound of formula II (Y is a halogen; R1 to R3 are each H, a halogen, a lower alkyl or a cycloalkyl) (e.g. benzenesulfonyl chloride, etc.) in the presence of a Lewis acid-based catalyst (preferably iron chloride, aluminum chloride, zinc chloride or magnesium chloride) preferably at 20-270° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 9 8 8 4 1

(43) 公開日 平成 8 年 (1 9 9 6) 8 月 6 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C317/22		7419-4H		
B01J 27/125	X			
27/128	X			
27/138	X			
C07C315/00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 1 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 7 - 1 0 2 1 0	(71) 出願人	0 0 0 1 4 4 2 9 0 株式会社三光開発科学研究所 大阪府茨木市五日市 1 丁目 1 0 番 2 4 号
(22) 出願日	平成 7 年 (1 9 9 5) 1 月 2 5 日	(72) 発明者	斉藤 寅之助 大阪府茨木市五日市一丁目 1 0 番 2 4 号 株式会社三光開発科学研究所内
		(72) 発明者	小田 茂 滋賀県守山市下之郷町 6 5 7 番 1 号 株式 会社三光開発科学研究所内
		(72) 発明者	川端 英二 滋賀県守山市下之郷町 6 5 7 番 1 号 株式 会社三光開発科学研究所内
		(74) 代理人	弁理士 山下 稔平

(54) 【発明の名称】 スルホン化合物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 感熱記録材料用顔色剤や各種化学工業用原料、農、医薬中間体及び高分子改質剤等として有用性が期待される新規なスルホン化合物を工業的に有利に製造する。

【構成】 一般式 (2)

【化 1】



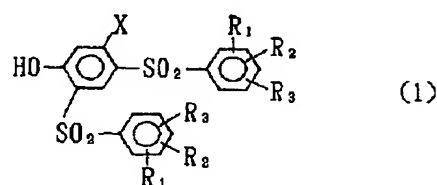
のフェノール化合物と、一般式 (3)

【化 2】



のスルホンハライド化合物とを、ルイス酸系触媒の存在下に反応させて、一般式 (1)

【化 3】

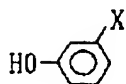


〔一般式 (1)、(2)、(3) で、X は水素原子又は低級アルキル基を表し、Y はハロゲン原子を表し、R₁、R₂及び R₃ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。〕のスルホン化合物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (2)

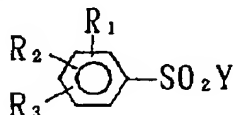
【化 1】



(2)

【一般式 (2) で、X は水素原子又は低級アルキル基を表す。】示されるフェノール化合物と、一般式 (3)

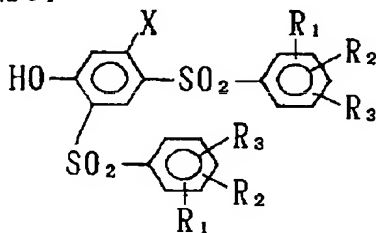
【化 2】



(3)

【一般式 (3) で、Y はハロゲン原子を表し、R₁、R₂、及び R₃ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。】で示されるスルホニルハライド化合物とを、ルイス酸系触媒の存在下に反応させることを特徴とする、一般式 (1)

【化 3】



(1)

【一般式 (1) で、X、R₁、R₂、及び R₃ は一般式 (2) 及び一般式 (3) における定義と同じである。】で示されるスルホニル化合物の製造方法。

【請求項 2】 一般式 (2) で示されるフェノール化合物がフェノール、m-クレゾール、m-エチルフェノール又は m-イソプロピルフェノールであり、一般式

(3) で示されるスルホニルハライド化合物がベンゼンスルホニルクロライド、トシルクロライド、4-エチルベンゼンスルホニルクロライド又は 4-イソプロピルベンゼンスルホニルクロライドである、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 ルイス酸系触媒が塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛又は塩化マグネシウムである、請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

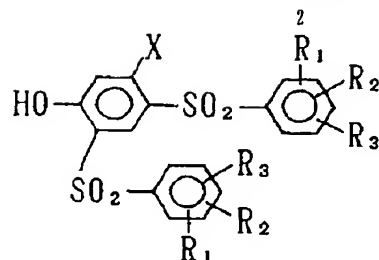
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一般式 (1)

【0002】

【化 4】



(1)

【0003】 【一般式 (1) で、X は水素原子又は低級アルキル基を表し、R₁、R₂、及び R₃ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。】で示される新規なスルホニル化合物の製造方法に関する。本発明に係わるスルホニル化合物は、感熱記録材料用顔色剤や各種化学工業用原料、農、医薬中間体及び高分子改質用添加剤等としての有用性が大きく期待される。

【0004】

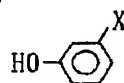
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 本発明に係わる上記一般式 (1) で示されるスルホニル化合物及びその製造方法は未だ文献には発表されていない。本発明者らは先に上記一般式 (1) で示されるスルホニル化合物及びその製造方法を開発し、特許出願したが、該製造方法では工程が複雑で、工業的にさらに合理化が求められた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、本発明に係わるスルホニル化合物のさらに工業的に有利な製造方法につき検討を重ねた結果、本発明方法に到達した。すなわち、本発明の製造方法は、一般式 (2)

【0006】

30 【化 5】

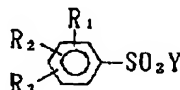


(2)

【0007】 【一般式 (2) で、X は水素原子又は低級アルキル基を表す。】で示されるフェノール化合物と、一般式 (3)

【0008】

【化 6】



(3)

【0009】 【一般式 (3) で、Y はハロゲン原子を表し、R₁、R₂、及び R₃ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。】で示されるスルホニルハライド化合物とを、ルイス酸系触媒の存在下に反応させることを特徴とする、前記一般式 (1) で示されるスルホニル化合物の製造方法である。

【0010】 本発明の製造方法で用いられる一般式

50 (2) で示される化合物としては、フェノール、m-ク

3

レゾール、*m*-エチルフェノール、*m*-イソプロピルフェノール等が例示される。本発明の製造方法で用いられる一般式 (3) で示されるスルホニルハライド化合物としては、ベンゼンスルホニルクロライド、トシルクロライド、4-エチルベンゼンスルホニルクロライド、4-イソプロピルベンゼンスルホニルクロライド、2-メチルベンゼンスルホニルクロライド、2,5-ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、2,4-ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、4-クロロベンゼンスルホニルクロライド、4-ブロモベンゼンスルホニルクロライド、3,4-ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホニルクロライド、4-シクロヘキシルベンゼンスルホニルクロライド等及びそれらのプロマイド又はアイオダイドが例示されるが、工業的にはクロライド化合物が好ましい。

【0011】一般式 (3) で示される化合物の使用量は、一般式 (2) で示される化合物 1 モルに対し 0.5 モルないし 10 モル、好ましくは 1.5 モルないし、4.0 モルである。本発明の製造方法で用いられるルイス酸系触媒としては、塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛及び塩化マグネシウム等が好ましい。これらの使用量は、一般式 (2) で示される化合物 1 モルに対して 1×10^{-2} モルないし 0.5 モル、好ましくは、0.001 モルないし 0.1 モルである。

【0012】本発明の製造方法においては、原料として使用される一般式 (3) で示されるスルホニルハライド化合物を溶媒兼用として過剰に使用してもよく、あるいは溶媒として四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ニトロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、*o*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-*sym*-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン等を用いてもよく、これらの溶媒は二種以上の混合物として使用してもよい。その使用量は一般式 (2) 及び一般式 (3) で示される化合物の合計重量に対して 0~10 倍量、好ましくは 0~5 倍量である。

【0013】本発明の製造方法においては、反応の温度は一般的には 20℃~270℃である。次に本発明のスルホニル化合物の製造方法の実施態様の例を述べる。反応機に一般式 (2) で示される化合物を 1 モル、場合によっては、溶媒を一般式 (2) 及び一般式 (3) で示される化合物の合計重量に対して 0.1~5 倍量、触媒を 0.001 モルないし 0.1 モル仕込み、攪拌下に 60℃~140℃に調整しながら、一般式 (3) で示される化合物を 1.5 モルないし 4.0 モル滴下しながら反応をつづけ、滴下後、釜温を 120℃ないし 220℃まで徐々に昇温させ、反応を完結させる。次に反応生成物を水洗し、必要があれば再結晶法により精製して、一般式

(1) で示される化合物を得る。

【0014】本発明の製造方法で得られる一般式 (1)

4

で示されるスルホニル化合物としては、(1) 2,4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、(2) 2,4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)フェノール、(3) 2,4-ビス(4-エチルフェニルスルホニル)フェノール、(4) 2,4-ビス(4-イソプロピルフェニルスルホニル)フェノール、(5) 2,4-ビス(2-メチルフェニルスルホニル)フェノール、(6) 2,4-ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(7) 2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(8) 2,4-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)フェノール、(9) 2,4-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)フェノール、(10) 2,4-ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(11) 2,4-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェノール、(12) 2,4-ビス(4-シクロヘキシルフェニルスルホニル)フェノール、(13) 2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(14) 2,4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(15) 2,4-ビス(4-エチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(16) 2,4-ビス(4-イソプロピルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(17) 2,4-ビス(2-メチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(18) 2,4-ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(19) 2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(20) 2,4-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(21) 2,4-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(22) 2,4-ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(23) 2,4-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(24) 2,4-ビス(4-シクロヘキシルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(25) 2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(26) 2,4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(27) 2,4-ビス(4-エチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(28) 2,4-ビス(4-イソプロピルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(29) 2,4-ビス(2-メチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(30) 2,4-ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(31) 2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(32) 2,4-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(33) 2,4-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(34) 2,4-ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(35) 2,4-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)-5-エチル

5

フェノール、(36) 2, 4-ビス (4-シクロヘキシルフェニルスルホニル) - 5-エチルフェノール、(37) 2, 4-ビス (フェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(38) 2, 4-ビス (4-メチルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(39) 2, 4-ビス (4-エチルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(40) 2, 4-ビス (4-イソプロピルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(41) 2, 4-ビス (2-メチルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(42) 2, 4-ビス (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(43) 2, 4-ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(44) 2, 4-ビス (4-クロロフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(45) 2, 4-ビス (4-ブromoフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(46) 2, 4-ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(47) 2, 4-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール、(48) 2, 4-ビス (4-シクロヘキシルフェニルスルホニル) - 5-イソプロピルフェノール等が例示される。これらのうち特に好ましい化合物は (1) ~ (4)、(7)、(8)、(13) ~ (16)、(19)、(20)、(25) ~ (28)、(31)、(32) 等である。

【 0 0 1 5 】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって説明する。

実施例 1

1 リットル容反応機に、フェノール 9 4 g r 及び無水塩化第二鉄 1 g r を仕込み、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら 8 0 °C まで昇温させ、同温度でベンゼンスルホニルクロライド 3 7 0 g r を 2 時間にわたって滴下した。滴下終了後、同温度で 5 時間保持した後、ゆっくりと 1 5 0 °C まで昇温させ、同温度で 2 4 時間保持して反応を完結させた。

【 0 0 1 6 】 次に、上記の方法で得た反応液を 5 % 水酸

6

化ナトリウム水溶液 1 0 0 0 g r 中に流し込み、9 5 °C で 2 時間攪拌した後、濾過した。その濾液を、次に、9 0 °C に調整した 6 % 希硫酸 1 0 0 0 g r 中に攪拌しながらゆっくりと滴下して結晶物を析出させた。その結晶物を濾別し、水 1 リットルで水洗した後、その結晶物をメチルイソブチルケトン 1 リットル中に加温溶解し、水 1 0 0 m l を加えて、油分を水洗した。

【 0 0 1 7 】 油分を分取し、更に油分を水 1 0 0 m l で 2 回水洗した。次に油分中の水を共沸脱水により除去した後、活性炭 3 g r 及び活性白土 1 g r を用いて脱色した。このようにして得られた溶液を冷却して白色結晶性粉末 3 1 0 g r を得た。融点 1 5 7 °C。このものの I R 分析、H-NMR 分析及び元素分析 (表 1) の結果から、本品は 2, 4-ビス (フェニルスルホニル) フェノールであることが確認された。

【 0 0 1 8 】

【表 1】

元素分析値 (%)	C	H	S
実測値	57.8	3.8	17.0
計算値 (C ₁₈ H ₁₄ O ₃ S ₂ として)	57.7	3.8	17.1

このものの赤外線吸収スペクトログラムを図 1 に示す。図 1 において縦軸は透過率 (%) を示し、横軸は波数 (c m⁻¹) を示す。

【 0 0 1 9 】 実施例 2 ~ 8

実施例 1 で用いたフェノール、ベンゼンスルホニルクロライド及びメチルイソブチルケトンを、それぞれ表 2 に示す化合物及び量に変更した以外は、実施例 1 と同様に操作した。それらの結果を表 3 に示す。

【 0 0 2 0 】

【表 2】

10

20

30

実施例	一般式 (2) の 化合物 (g r)	一般式 (3) の 化合物 (g r)	再結晶溶媒 (リットル)
2	フェノール (94)	トシルクロライド (400)	メチルイソブチ ルケトン (1)
3	m-クレゾール (108)	ベンゼンスルホニルクロライ ド (370)	n-ブタノール (1)
4	m-クレゾール (108)	4-イソプロピルベンゼンスル ホニルクロライド (460)	トルエン (1)
5	m-エチルフェ ノール (122)	ベンゼンスルホニルクロライ ド (370)	トルエン (1)
6	m-エチルフェ ノール (122)	トシルクロライド (400)	トルエン (1)
7	フェノール (94)	2,4-ジメチルベンゼンスルホ ニルクロライド (435)	トルエン (1)
8	フェノール (94)	4-クロロベンゼンスルホニ ルクロライド (440)	トルエン (1)

【 0 0 2 1 】

【 表 3 】

実施例	一般式 (1) 中の				収 量 gr	融 点 ℃	赤外線吸収 スペクトロ グラム
	X	R ₁	R ₂	R ₃			
2	H	H	4-CH ₃	H	340	170	図 2
3	CH ₃	H	H	H	330	189	図 3
4	CH ₃	H	4-CH(CH ₃) ₂	H	400	176	図 4
5	C ₂ H ₅	H	H	H	335	166	図 5
6	C ₂ H ₅	H H	4-CH ₃	H	360	180	図 6
7	H	2-CH ₃	4-CH ₃	H	320	105	図 7
8	H	H	4-Cl	H	380	167	図 8

図 2 ～ 8 において縦軸は透過率 (%) を示し、横軸は波数 (cm⁻¹) を示す。

【 0 0 2 2 】 比較例

2 リットル容反応機に 1-クロロベンゼン - 2,4-ジ
スルホニルクロライド 30.9 g r、ベンゼン 20 g r 及

び無水塩化第二鉄 2 g r を仕込み、窒素ガス雰囲気下、
攪拌しながら 150℃ まで昇温させ、同温度で 20 時間
にわたってベンゼン 150 g r を滴下した。途中で結晶
物が生成し始めた。滴下終了後、同温度で 2 時間熟成し
た後、ベンゼン 500 g r をゆっくりと仕込んだ。室温

で析出した結晶物を濾別し、更に結晶物をメタノール 1 リットルで洗浄して白色結晶性粉末 2 8 0 g r を得た。融点 1 9 6 °C。

【 0 0 2 3 】次に、オートクレーブ反応機に、上記の白色結晶性粉末 1 9 6 g r 及び 1 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 6 0 0 g r を仕込み、2 0 0 °C、1 5 K g / c m² で 5 時間加水分解反応を続けた。冷却後、攪拌しながら 1 0 % 希硫酸をゆっくりと滴下して p H 4 にした。析出した結晶物を濾別し、更にその結晶物を n - ブタノールで再結晶精製して白色結晶粉末 1 6 0 g r を得た。融点 1 5 7 °C。

【 0 0 2 4 】上記の方法で得られた白色結晶粉末の I R 分析、H - N M R 分析及び元素分析の結果から、上記の方法で得られた白色結晶粉末は 2 , 4 - ビス (フェニル スルホニル) フェノールであることが確認された。前記の実施例と比較例とを対照すれば明かなように、本発明の製造方法は比較例に記載の製造方法に比べて工程が少なく、且つ原料も工業的に多量に造られている安価な原料であり、本発明の製造方法は工業的に有利な製造方法であることがわかる。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】本発明の製造方法により、感熱記録材料

用顔色剤や各種工業原料、農、医薬中間体及び高分子添加剤等として有用性が高い新規なスルホニル化合物を、安価な薬品類を用いて、少ない工程数で、かつ高収率、高品質で、工業的に有利に製造し得る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図 2】実施例 2 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

10 【図 3】実施例 3 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図 4】実施例 4 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

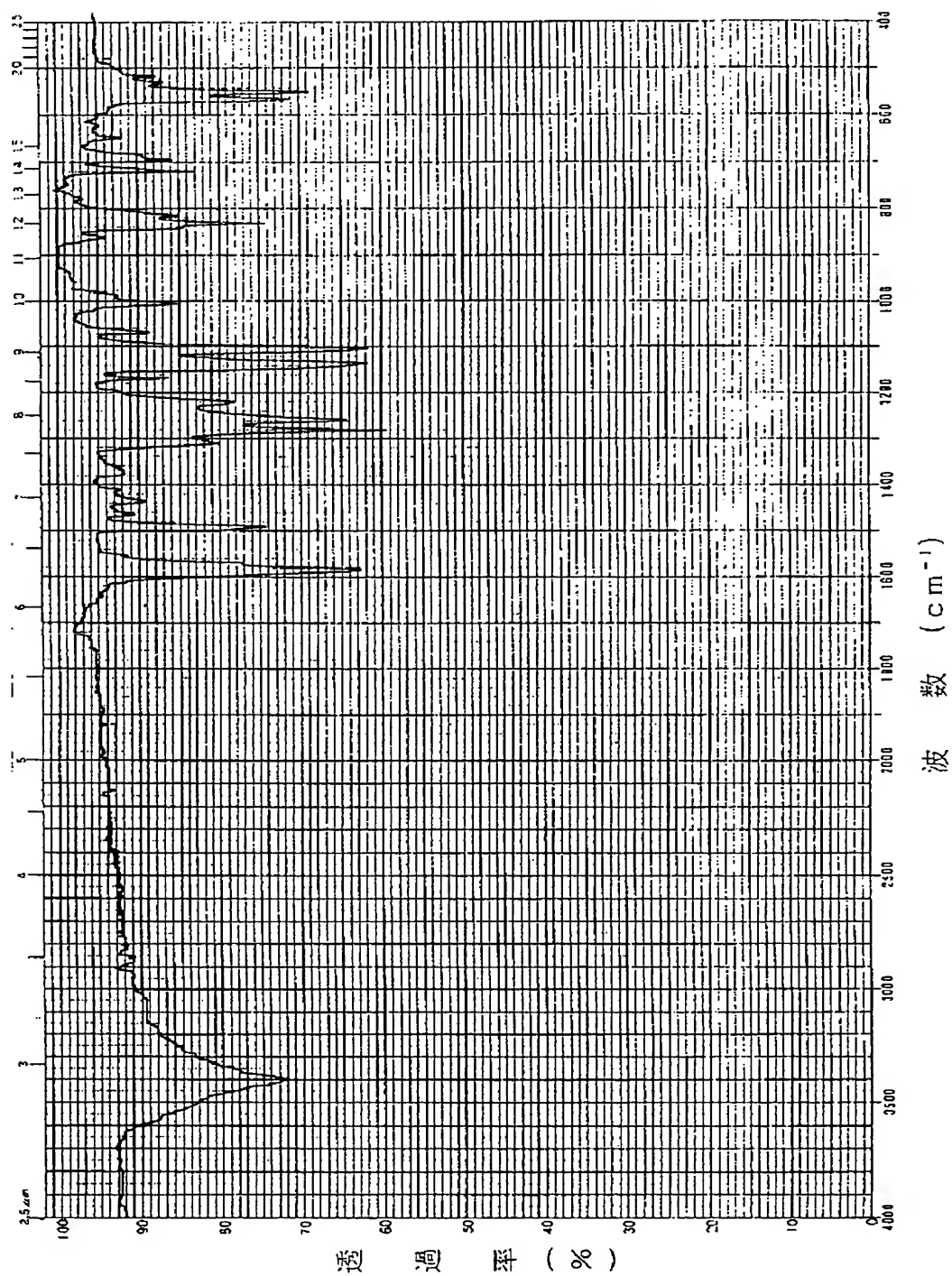
【図 5】実施例 5 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図 6】実施例 6 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

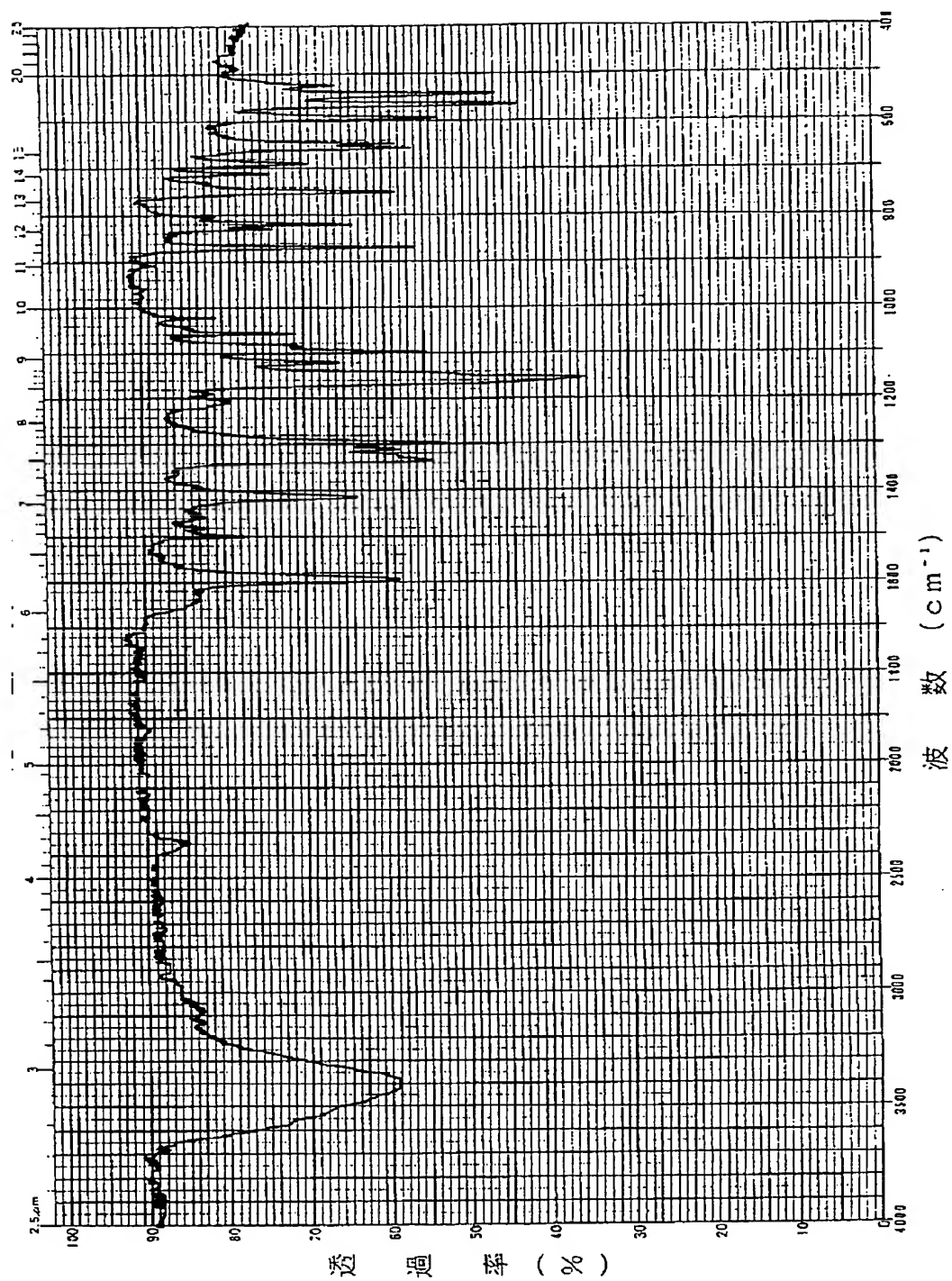
【図 7】実施例 7 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

20 【図 8】実施例 8 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

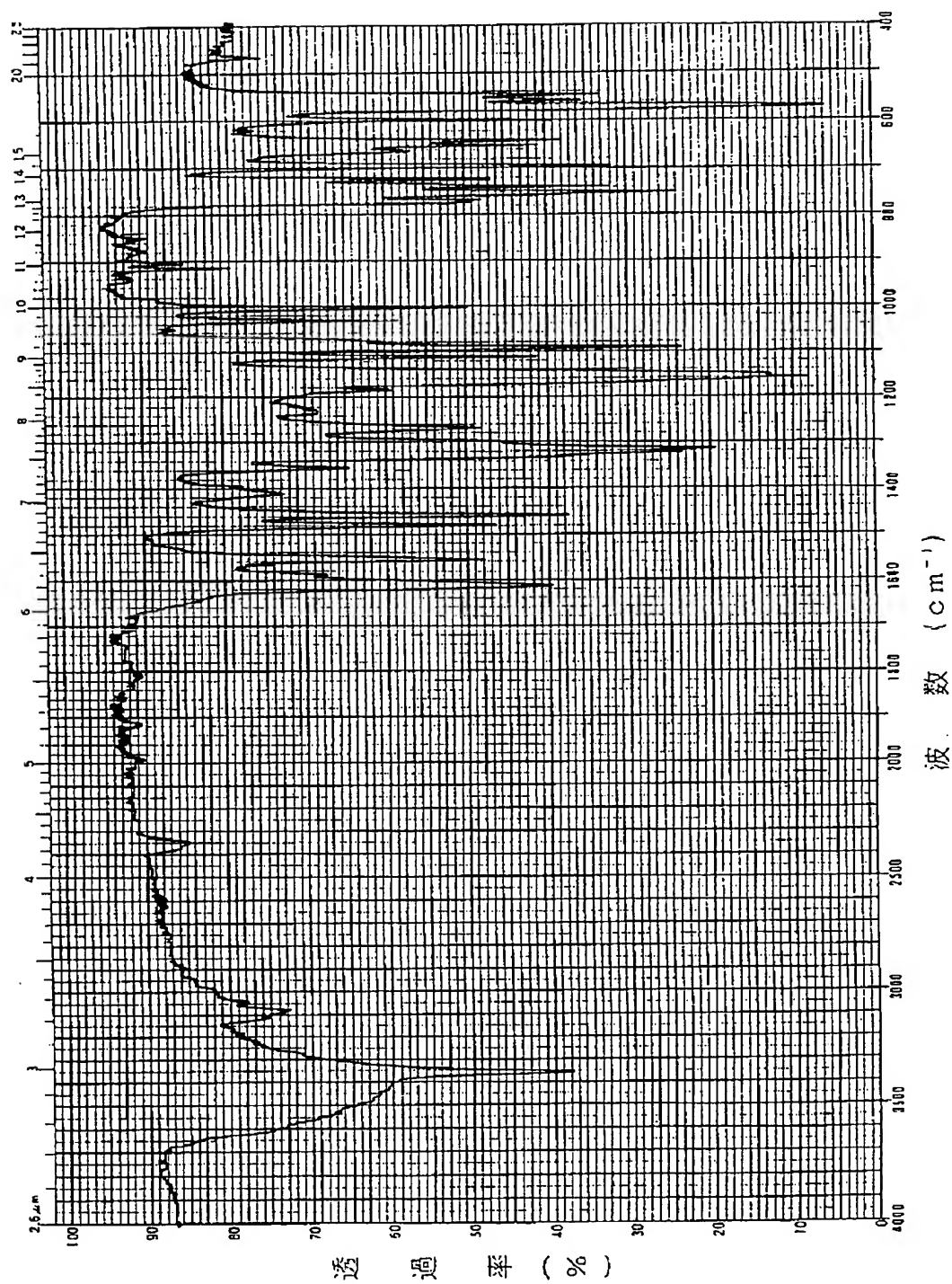
【 図 1 】



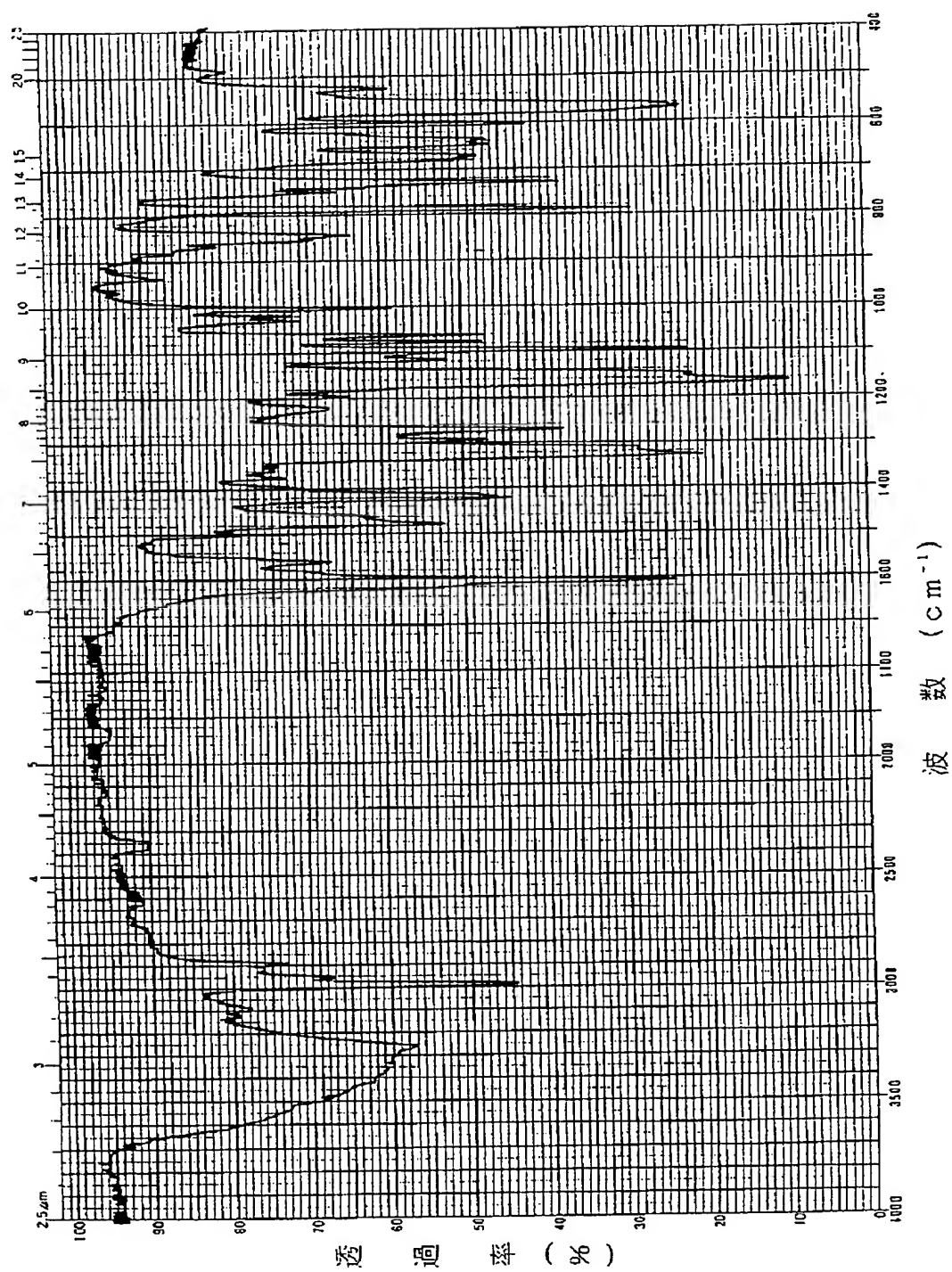
【 図 2 】



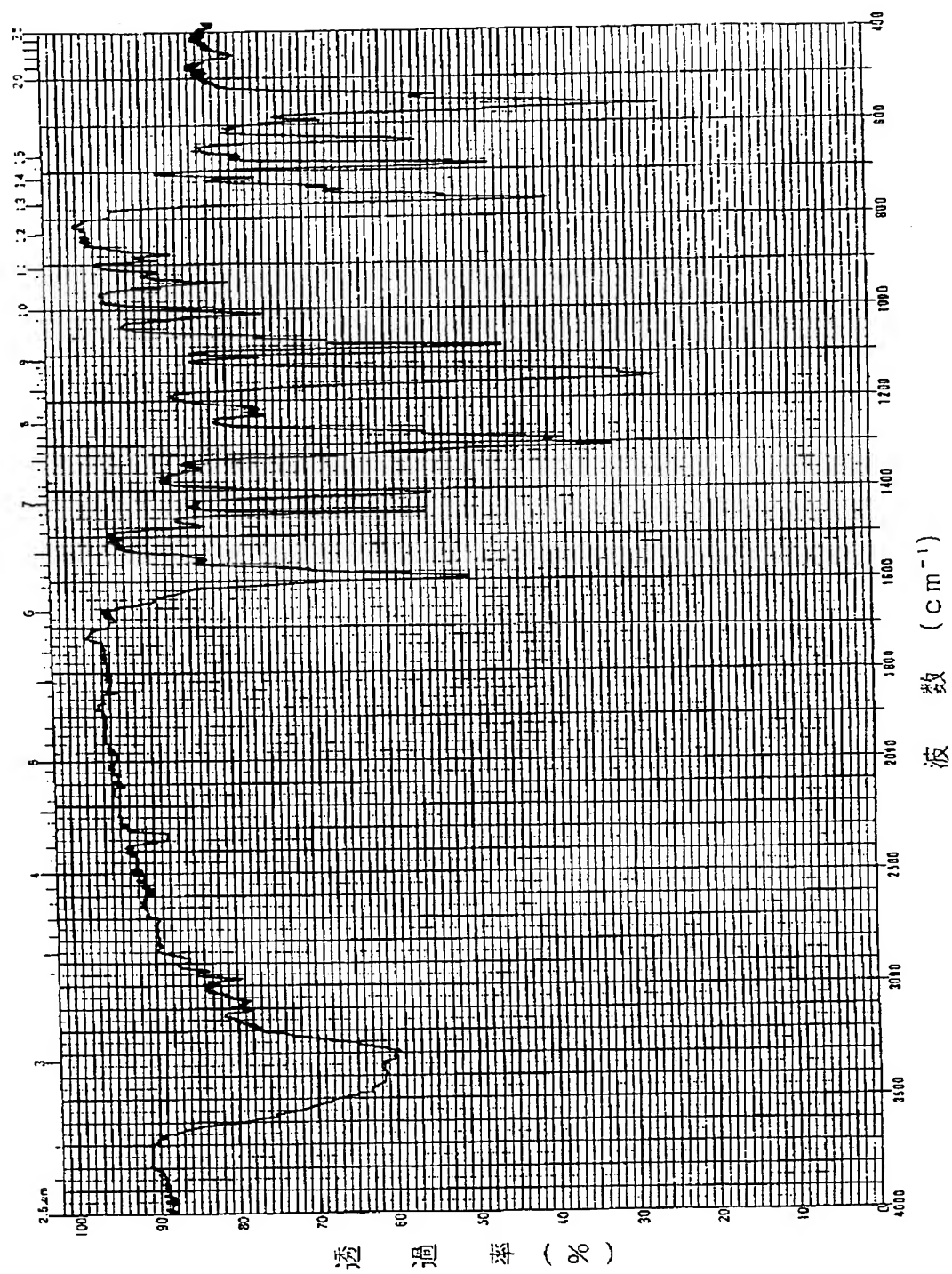
【圖 3】



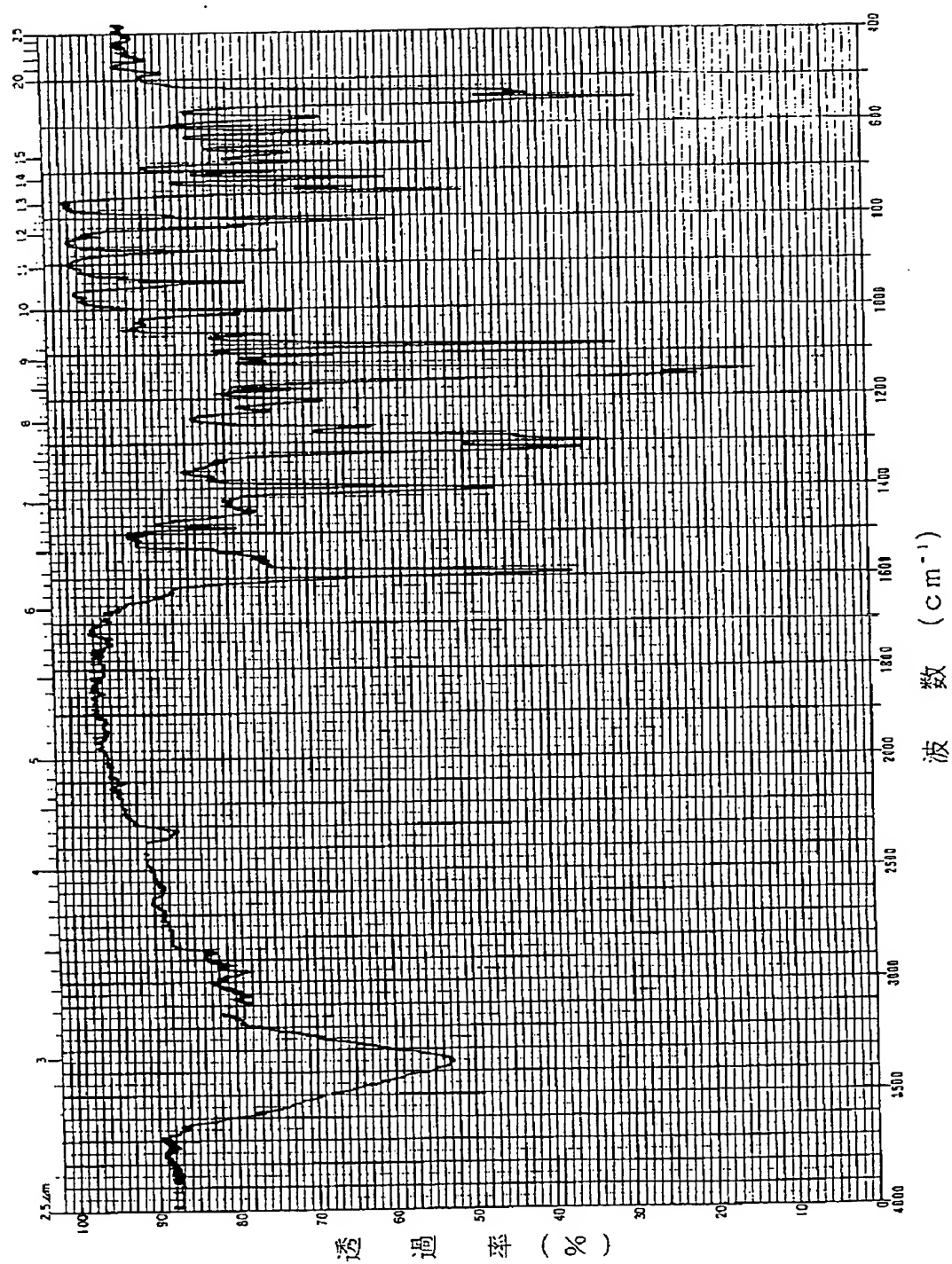
【 図 4 】



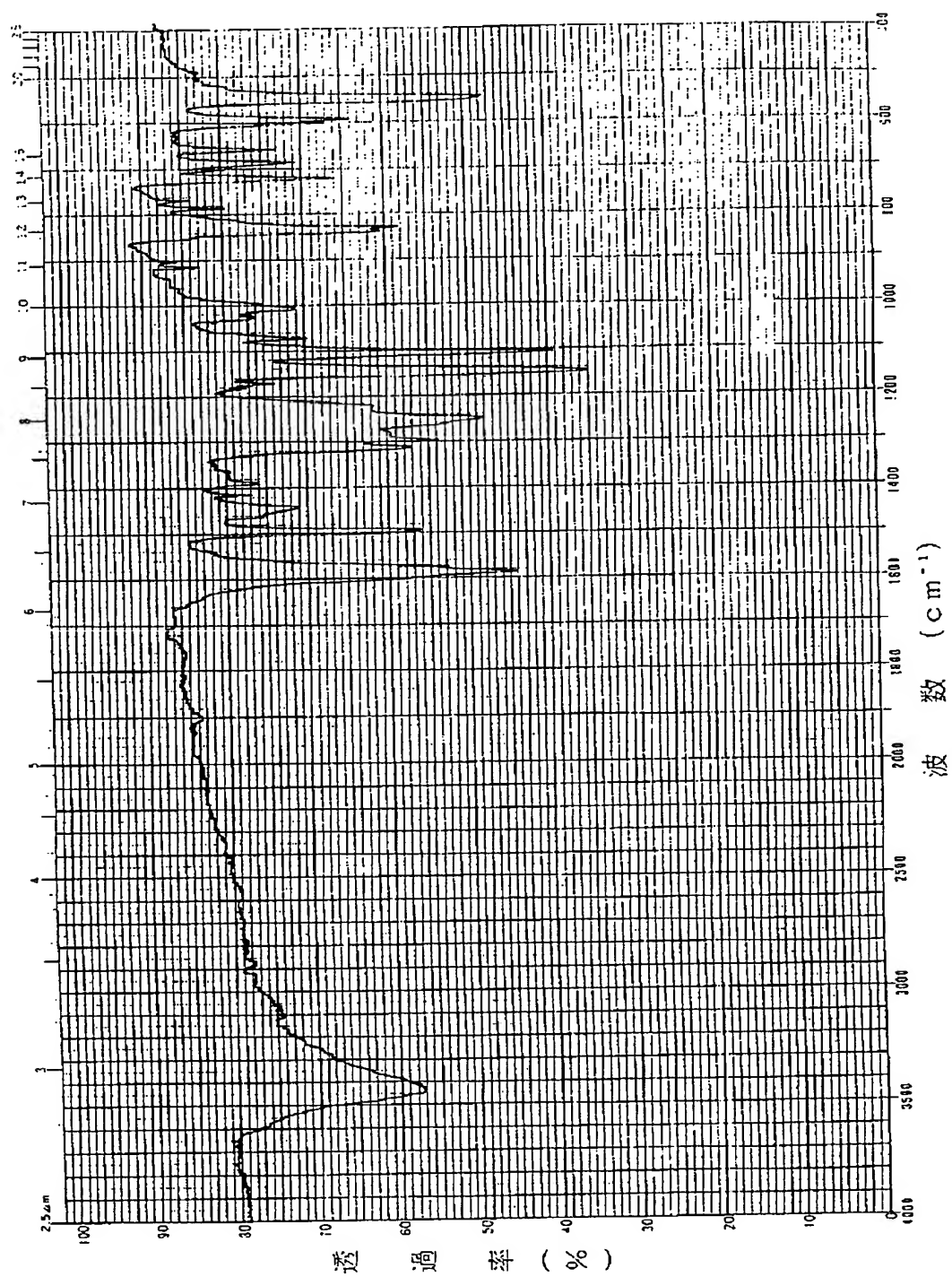
【 図 5 】



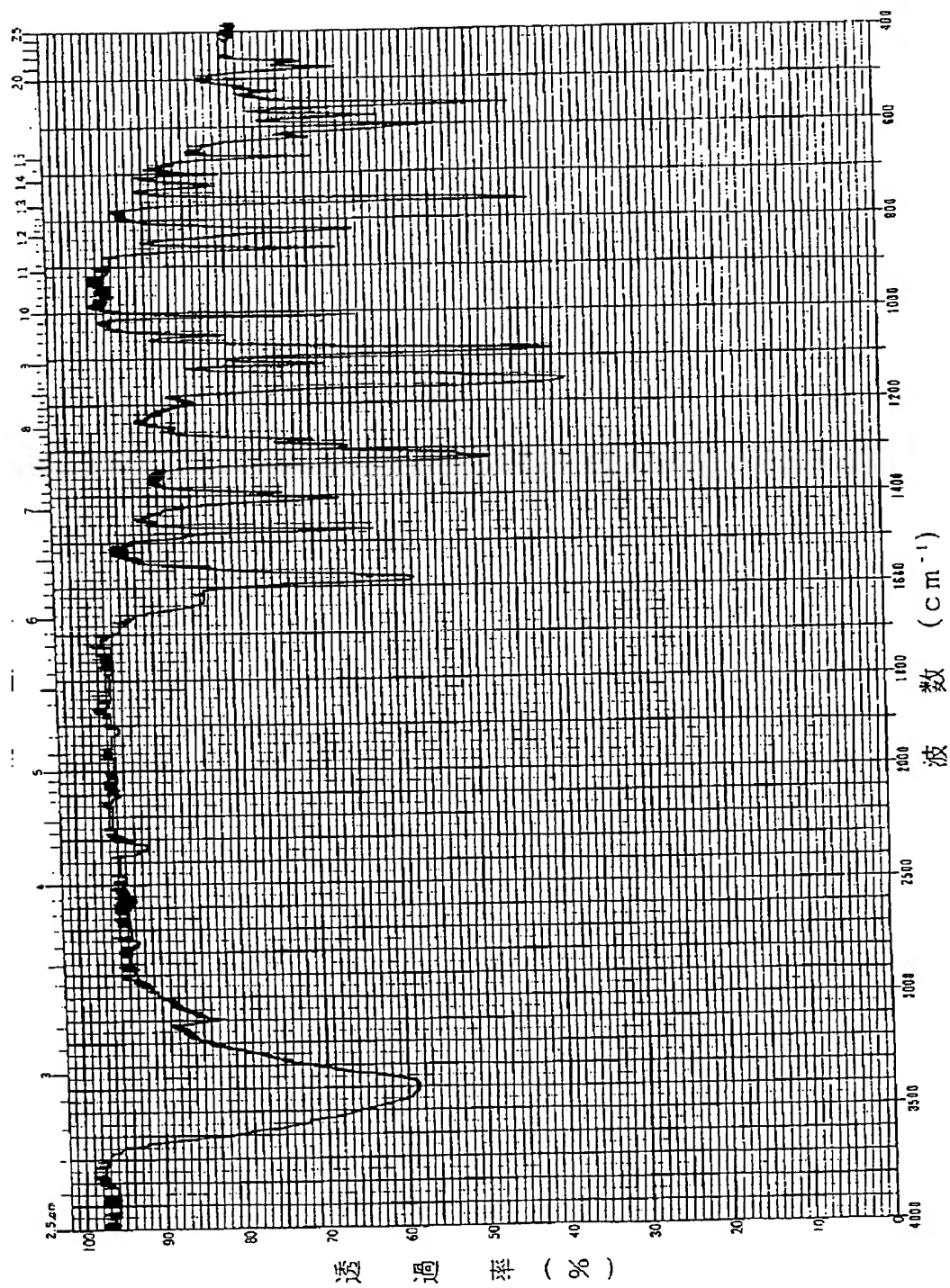
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

// C07B 61/00

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

300